

PRODUCTION OF POLYESTER

Patent Number: JP3215522
Publication date: 1991-09-20
Inventor(s): YAKUSHIJI HIROSHI
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: ☐ JP3215522
Application Number: JP19900010152 19900118
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G63/84
EC Classification:
Equivalents: JP2666502B2

Abstract

PURPOSE: To decrease the amt. of a black contaminant and improve the stability of color tone by polymerizing (a lower-alkyl ester of) an arom. dicarboxylic acid with a glycol in the presence of a polymn. catalyst comprising a specific antimony trioxide.
CONSTITUTION: An arom. dicarboxylic acid or a lower-alkyl ester thereof and a glycol are transesterified, and then polycondensed in the presence of a polymn. catalyst comprising antimony trioxide which has a triethylene glycol reductivity of 1.7 or lower, a Bi content of 0.1-100ppm, and an Se content of 1-30ppm.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2666502号

(45) 発行日 平成9年(1997)10月22日

(24) 登録日 平成9年(1997)6月27日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 G 63/86

識別記号

NMU

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 63/86

技術表示箇所

NMU

請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平2-10152	(73) 特許権者	999999999 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成2年(1990)1月18日	(72) 発明者	葉師寺 浩 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内
(65) 公開番号	特開平3-215522		
(43) 公開日	平成3年(1991)9月20日	審査官	原田 隆興
		(56) 参考文献	特開 昭64-69623 (J P, A) 特開 平1-185355 (J P, A) 特開 平2-123130 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステルとグリコールとからポリエステルを製造するに際し、重合触媒として、三酸化アンチモンと、ビスマスおよびセレンの化合物であって、且つ、トリエチレングリコール還元性が1.7%以下、該Bi元素の含有量が0.1ppm~100ppm、該Se元素の含有量が1ppm~30ppmである三酸化アンチモン系化合物を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、色調を改善するとともにその安定化をはかり、かつ黒色異物を減少したポリエステルであって、製糸、製膜時の口金汚れの軽減をはかったポリエステルの製造方法に関するものである。

2

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートもしくはエチレンテレフタレートを主たる繰り返し構成単位とするポリエステルは、繊維用、フィルム用等の各種の工業的用途において極めて価値の高いものである。

かかるポリエステルは、各種の工業的用途に使用され、その用途によって要求される特性が異なる。フィルム用、繊維用ともに共通して要求される特性としては安定した色調、黒色異物のないこと、製糸、製膜時の口金汚れの少ないことである。色調の安定化は、重縮合反応における温度条件の安定、真空度の安定、重合時間の安定により図れるが、原料系、特に触媒となる三酸化アンチモンの特性変動によるポリマ色調の変動は逆に温度、真空などの条件で変えることにより対処せざるを得ない状態である。温度、真空条件の変更は得られるポリエ

10

テルの他の品質へも影響を与えるため、かかる条件の変更によって、色調を安定化することは困難である。

また、得られたポリエステル中の黒色異物、口金汚れ物は、その大半がSb金属を主たる構成成分とするものである。かかる黒色異物が減少させる方法として、従来種々の方法が提案されているが、顕著な改善効果がみられないのが実状である。

例えば特開平1-185355号公報において、Biの含有量を特定化した三酸化アンチモンを使用することにより紡糸時または製膜時のろ過圧力上昇を改善し、且つ製品の色調も良好となる提案がなされているが、この方法により紡糸時、製膜時のろ過圧力上昇、製品特性、色調は改善されるものの改善効果が安定せず、時としてポリエステルが黄色化し、色調不良を起こす欠点を有していた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、色調が安定し黒色異物が少なく製糸、製膜の行程の口金汚れが少ないポリエステルの製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

前記した本発明の目的は、芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステルとグリコールとからポリエステルを製造するに際し、重合触媒として、三酸化アンチモンと、ビスマスおよびセレンの化合物であって、且つ、トリエチレングリコール（以下TEGという）還元性が1.7%以下、Bi元素の含有量が0.1ppm～100ppm、Se元素の含有量が1ppm～30ppmである三酸化アンチモン系化合物を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法によって達成することができる。

本願発明者らは、前記の問題を解決するために、ポリエステルの製造に使用する三酸化アンチモン系化合物中に含まれるBi元素、Se元素の含有量と、三酸化アンチモン系化合物をTEGに加熱溶解させた後一定時間熱処理した時に生成する粒子量とが、ポリエステルの色調安定性や黒色異物の発生量、ならびに、製糸、製膜行程での口金汚れと関係があることを見出し、本発明に到達した。

本発明における三酸化アンチモン系化合物のTEG還元性の評価は次の方法で行う。

すなわち、三酸化アンチモン系化合物5gを250gのTEGに添加し、250℃～270℃で2時間攪拌下で溶解したのち、冷却する前に、ろ紙（5Bタイプ）でろ過する。ろ過後、100mlの6N HClでろ上物を洗浄し、さらに100mlのエチルアルコールで洗浄し、乾燥する。このろ上物の重量を秤量し、使用した三酸化アンチモン系化合物に対する重量百分率で表わし、TEG還元性とする。

本発明では、TEG還元性が1.7%以下、好ましくは1.5%以下、特に好ましくは1.3%以下であり、Bi元素含有量が100ppm未満、好ましくは70ppm未満、特に好ましくは50ppm未満であり、さらに、Seの元素含有量が30ppm以下、5ppm以上、好ましくは20ppm以下、10ppm以上の三酸化アンチモン系化合物触媒を用いる、TEG還元性が1.7

%を越えると、製造したポリエステルの色調が、黄色味を帯び好ましくない。

TEGの還元性が1.7%以下であってもBi元素の含有量が100ppmを越えると色調が黒ずみ、また、黒色異物の発生が多くなり好ましくない。一方0.1ppm未満となると色調が黄味化して好ましくない。さらにBiの含有量は1～50ppmが好ましくない。またSe元素の含有量が30ppmを越える、あるいは1ppm未満であると色調が黄味化して好ましくない。

すなわち、TEGの還元性と、Bi元素の含有量、Se元素の含有量の3つの要件を同時に満足した三酸化アンチモン系化合物を触媒として用いることよって はじめて本発明の目的とするポリエステルが製造できるのである。

本発明の三酸化アンチモン系化合物は、アンチモン元素、Bi元素およびSe元素等の金属を単体あるいは化合物の状態に含有する鉱石を、一般的な製法により加熱、融解、蒸発させ発生する混合気体に空気あるいは酸素などを大量に吹き込み酸化させた後、急冷し三酸化アンチモンを主成分としたBi元素、Se元素を特定量含有する微粒子を析出させる方法、あるいは、アンチモン元素含有鉱石に、Bi元素およびSe元素含有化合物を添加混合し、加熱、融解、蒸発させて得られた混合気体を酸化させる方法で製造する。

上記製法で得られた三酸化アンチモン系化合物中のBi元素およびSe元素含有量、および、TEG還元性を測定し、本願発明に規定する範囲の三酸化アンチモン系化合物を選択する。

本発明のポリエステルの製造方法は、従来、公知の方法を採用することができる。

例えばジメチルテレフタレート等のテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとを原料としてエステル交換反応を行った後、重縮合させる方法、または、テレフタル酸（以下TPAという）とエチレングリコール（以下EGという）とを原料としてエステル化反応後、重縮合させる方法のいずれの方法を適用しても良い。また、ポリエステルの製造方法は、回分式でも、連続式でもよいし、一部連続式を用いた半連続式を採用してもよい。

三酸化アンチモン系化合物の添加時期は、重縮合反応開始前であるが、エステル交換反応またはエステル化反応開始前の反応系に添加することもできる。

また三酸化アンチモン系化合物の添加方法も、粉体状、（EG）のスラリー、（EG）に溶解した溶液のいずれの場合でもよく、特に制限はない。

本発明により製造するポリエステルは芳香族カルボン酸またはその低級アルキルエステルとグリコールとから製造されるポリエステルが好ましいが、イソフタル酸、フタル酸、ジエチレングリコール等の二塩基酸や多価アルコールを添加あるいは共重合したポリエステルであってもよい。また目的に応じて、製造過程で炭酸カルシウ

ム、シリカ、酸化チタン等の不活性無機粒子を添加したり、ポリエステル製造行程で添加した化合物の反応による析出粒子、いわゆる内部粒子を含んだものでもよい。また、ポリエステルの製造時に、通常、添加される公知の改質剤、安定化剤を配合することができる。

〔実施例〕

以下本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例中の三酸化アンチモンは三酸化アンチモン系化合物を、部は重量部を表わす。また実施例中の各測定値は、次の方法で求めた。

A.三酸化アンチモン中のビスマス元素含有量

原子吸光法により求めた。

B.酸化アンチモン中のセレン元素含有量

ICP法により求めた。

C.固有粘度

〇ークロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

D.黒色異物

ポリエステルを厚さ0.1mmの2軸延伸フィルムに成形し、それを実体顕微鏡で拡大し、目視観察によりフィルム1q当りの個数で表わした。

E.ポリエステルの色調

チップ状のポリエステルのカラーマシン（スガ試験機（株）製）で測定し、L、b値で示した。

実施例1

TPA85.8部とEG38.5部を260℃で4時間エステル化反応して得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート低重合体（以下BHTという）に、TEG還元性1.10%、Bi元素含有量48ppm、Se元素含有量13ppmの三酸化アンチモンを0.025部、トリメチルフォスフェート0.06部、酢酸カルシウム0.12部を添加して、290℃で0.5mmHgの減圧下に3時間10分重縮合反応せしめた。得られた重合体は、b値が5.0、L値が41.0、固有粘度0.650、黒色異物は0コ/qであった。このポリマーを製糸したところ、口金汚れはほとんどなく、良好なポリエステル糸が得られた。

実施例2

実施例1において、添加する三酸化アンチモンをTEG還元性0.95%、Bi元素含有量25ppmSe元素含有量20ppmの*

表

* ものに変えた以外は、実施例1と同様の方法で実施した。得られたポリエステルはb値5.2、L値41.5、固有粘度0.618、黒色異物は1コ/qであった。このポリマーを製膜した結果、口金汚れもなく、製膜性も良好であった。

実施例3

ジメチルテレフタレート100部、（EG）70部に酢酸カルシウム0.07部とTEG還元性1.20%、Bi元素含有量15ppm、Se元素含有量17ppmの三酸化アンチモンを添加し、常法に従ってエステル交換反応を行ったのち、垂リン酸0.015部を添加して、過剰の（EG）を留出させ、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得た。これを常法に従って2時間5分重縮合せしめて得られたポリエステルは、固有粘度0.615、b値5.1、L値40.8で、黒色異物も0コ/qであった。このポリエステルの製糸したところ、製糸性は良好で、口金汚れもなく良好であった。

実施例4

表1に示す三酸化アンチモンに変更したこと以外は実施例3と同様の方法で実施した。得られたポリエステルの特性は表1に併記したとおり良好な品質であった。

比較実施例1

実施例1において、三酸化アンチモンとして、TEG還元性0.95%、Bi元素含有量、180ppmSe元素含有量7ppmの三酸化アンチモンを用いること以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られたポリエステルの色は黒ずんでおり、黒色異物も多かった。（表1）

比較実施例2、3

三酸化アンチモンとして、表1中のものを使用したこと以外は実施例1と同様の方法で実施した。得られたポリエステルは表1に示すとおり、色調は黄味で、黒色異物も多いものであった。

比較実施例4～7

三酸化アンチモンとして、表1に示すものを使用したこと以外は実施例3と同様の方法で実施した。いずれの場合も得られたポリエステルは品質的に不良なものであった。

1

	使用した三酸化アンチモン			ポリエステルの品質				
	TEG還元性 (%)	Bi元素含有量 (ppm)	Se元素含有量 (ppm)	固有粘度	b値	L値	黒色異物 (コ/g)	口金汚れ
実施例1	1.10	48	13	0.650	5.0	41.0	0	良好
実施例2	0.95	25	20	0.618	5.2	41.5	1	〃
実施例3	1.20	15	17	0.615	5.1	40.8	0	〃
実施例4	0.85	30	8	0.617	4.9	42.0	1	〃
比較実施例1	1.15	120	12	0.616	3.7	35.0	10	やや不良
比較実施例2	1.25	30	40	0.620	8.5	49.2	40	不良
比較実施例3	5.20	28	23	0.621	10.3	55.0	58	〃
比較実施例4	4.15	37	15	0.619	7.8	47.0	18	〃

	使用した三酸化アンチモン			ポリエステル品質				
	TEG還元性 (%)	Bi元素含有量 (ppm)	Se元素含有量 (ppm)	固有粘度	b値	L値	黒色異物 (コ/g)	口金汚れ
比較実施例 5	1.00	12	35	0.620	6.7	45.0	23	//
比較実施例 6	0.95	180	7	0.618	8.1	48.9	30	//
比較実施例 7	1.35	17	0	0.605	8.3	50.5	15	//

〔発明の効果〕

本発明のポリエステル製造方法は、色調が良好でかつ安定し、黒色異物が少ないポリエステルの得るのに好適

な方法である。また得られたポリエステルの製糸あるいは製膜工程に適用すると口金の汚れが少なく、また色調も安定した製品とすることができる。